

The isotope exchange reaction of CH_4/OD , CH_4/D_2 and CH_4/CD_4 on ZnO catalyst has been investigated. It has been shown that step-by-step deuterioexchange takes place. The activation energy of the reaction of CH_4/D_2 is equal to $67 \pm 2 \text{ kJ/mol}$. It has been shown that the preadsorbed oxygen has an influence on the CH_4/OD reaction kinetics, and the increase of partial pressure of deuterium influences positively on the initial rate of exchange and doesn't influence on the reaction order.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кембол Ч. — Основы предвидения каталитического действия. М., Наука, 1970, т. 2, с. 5.
2. Larson J. G., Hall W. K. — J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 9, p. 3080.
3. Гаевский В. Н., Потапович А. К., Лафер Л. И., Якерсон В. И. — Изв. АН СССР, ХН, 1984, № 2, с. 275.
4. Matsumura L., Utsun I., Nakai M., Dol T. — Chem. Lett., 1986, № 11, p. 1981.
5. Вадасянц Т. А., Алиев Р. К. — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 1—2, с. 94.
6. Stenhagen E., Abrahamsson S., McLafferty P. W. — Atlas of mass-spectral data. — V. 1—3.
7. Sagert N. H., Pouteu R. M. L. — Can. J. Chem., 1973, v. 51, p. 383.

Армянский химический журнал, т. 43, № 10, стр. 628—631 (1990 г.)

УДК 541.147.4+542.943

ОБНАРУЖЕНИЕ РАДИКАЛОВ HO_2 В РЕАКЦИИ ФОТОХИМИЧЕСКОГО, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ПАРАМИ РТУТИ, ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНА

Н. Г. ЕДИГАРЯН, Дж. М. АДИЛХАНЫН, Л. А. ХАЧАТРЯН и А. А. МАНТАШЯН
Институт химической физики АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990

Методом вымораживания радикалов в реакции фотохимического, сенсibili-
зированного парами ртути, окисления этилена обнаружены гидроперекисные ради-
калы HO_2 . Изменение давления смеси ($\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$), а также увеличение тем-
пературы (от 523 до 696 К) приводит к появлению радикалов HO_2 с радикалами
 RO_2 .

Рис. 2, библи. ссылок 7.

Исследование фотохимического окисления этилена методом ЭПР
позволило показать, что в процессе окисления образуются алкилпе-
рекисные радикалы и существует определенная взаимосвязь между
закономерностями накопления этих активных центров и основных
продуктов реакции [1, 2]. Эти результаты наряду с данными по тер-
мическому окислению этилена [3, 4] позволяют глубже понять ме-
ханизм превращения этилен-кислородных смесей в широком диапа-
зоне температур—начиная от комнатной и выше. В процессе терми-

ческого окисления этилена при температурах выше 713 К наряду с алкилперекисными радикалами обнаруживаются также гидроперекисные радикалы HO_2 [3, 4].

В данной работе ставилась задача установить возможность образования радикалов HO_2 в процессе фотохимического окисления этилена в широком диапазоне температур от 523 до 696 К вплоть до температур термического окисления.

Методика эксперимента

Опыты проводились в проточных условиях при малых временах контакта (до 5 с) на вакуумной установке. Кварцевый реактор, описанный в [5], состоящий из коаксиально расположенных трубок с ртутно-кварцевой лампой «ПРК-2» внутри и снабженный водяным охлаждением лампы, был помещен в электропечь с терморегулятором. Смесь этилена с кислородом, насыщенная парами ртути при 273 К, поступала в реактор. Давление в реакторе и скорости потоков регулировались с помощью стеклянных вентилях на входе и выходе из реактора.

Изучалась смесь состава $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$ при давлениях от 10 до 50 *торр*. Для обнаружения радикалов HO_2 использовалась методика вымораживания радикалов с отбором парамагнитных частиц из зоны реакции через диафрагму [6]. Ранее было показано в [4, 7], что при обработке диафрагмы раствором плавиковой кислоты гидроперекисные радикалы HO_2 не проходят через диафрагму. Обработка диафрагмы борной кислотой способствует прохождению радикалов HO_2 . Это дает возможность установить присутствие гидроперекисных радикалов в окислительных системах.

Результаты экспериментов

С целью обнаружения радикалов HO_2 нами предварительно изучалась реакция фотохимического, сенсibilизированного парами ртути, окисления водорода $\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:1$, $P = 50$ *торр*. При обработке диафрагмы раствором HF гидроперекисные радикалы не были обнаружены вплоть до высоких температур (> 696 К). После обработки диафрагмы борной кислотой в течение 5 *мин* при $T = 696$ К удалось накопить радикалы в фиксируемых прибором ЭПР количествах (рис. 1а). Одновременно в продуктах реакции наблюдается образование перекиси водорода. Экспериментально установленный факт прохождения радикалов HO_2 путем изучения тестовой реакции фотоокисления водорода позволил исследовать реакцию фотохимического окисления смеси $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$ при различных давлениях и температурах смеси. Опыты, проведенные при $T = 696$ К, показали, что спектры ЭПР радикалов, вымороженных из реакции фотохимического окисления этилена, представляют спектр смеси перекисных радикалов RO_2 и HO_2 (рис. 1г).

При изменении давления смеси от 20 до 50 *торр* наблюдается изменение вида спектра ЭПР радикалов (рис. 1б-г). С увеличением давления смеси концентрация радикалов HO_2 постепенно увеличивает-

ся, Если при 20 *торр* спектр ЭПР можно приписать радикалам CH_3O_2 (рис. 1б) [7], то уже при 50 *торр* спектр ЭПР представляет сумму радикалов $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ (рис. 1в и 1г) [3, 4, 7]. Следует отметить, что при $T = 696 \text{ K}$, $P = 50 \text{ торр}$, когда регистрируется смесь радикалов $\text{HO}_2 + \text{RO}_2$ (рис. 1г), в продуктах реакции обнаруживается также перекись водорода, которая образуется в результате реакций радикалов HO_2 .

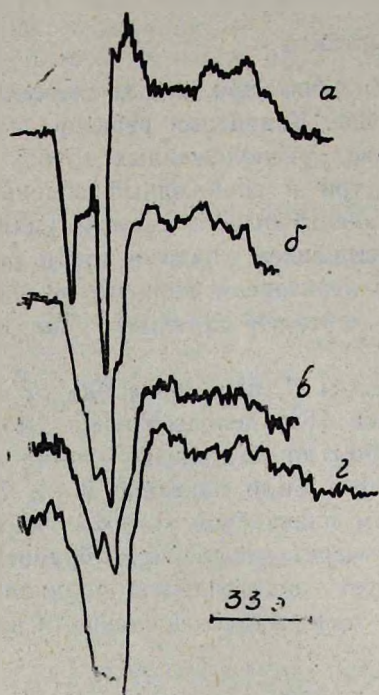


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов, обнаруженных в реакциях фотохимического окисления водорода (а) и этилена (б, в, г) при $T = 696 \text{ K}$: а — спектр ЭПР HO_2 , $\text{H}_2:\text{O}_2 = 1:1$, $P = 50 \text{ торр}$; б — спектр ЭПР радикала CH_3O_2 , $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$, $P_{\text{смесь}} = 20 \text{ торр}$; в, г — спектр ЭПР радикалов $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$, $P_{\text{смесь}} = 4)$ и 50 торр .

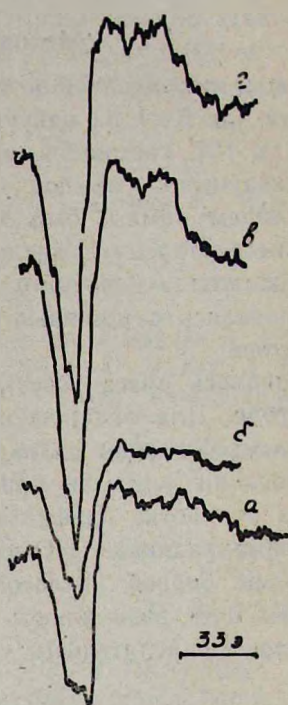


Рис. 2. Изменение вида спектров ЭПР радикалов, вымороженных из реакции фотохимического окисления этилена, в зависимости от температуры. Смесь $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2 = 1:1$, $P = 50 \text{ торр}$, а — спектр смеси радикалов $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ при $T = 686 \text{ K}$; б, в, г — спектры ЭПР радикалов RO_2 ($\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$) при $T = 623 \text{ K}$ (б), 573 K (в), 523 K (г).

Образование радикалов HO_2 усиливается с повышением температуры. При низких температурах в основном фиксируются радикалы RO_2 . Так, изменение температуры от 696 до 523 K при постоянном давлении смеси 50 *торр* приводит к тому, что спектр ЭПР радикалов постепенно изменяется (рис. 2) в пользу радикалов RO_2 . При низких температурах регистрируется спектр ЭПР радикалов CH_3O_2 и других алкилперекисных радикалов.

Таким образом, основными активными центрами окисления этилена наряду с алкилперекисными радикалами являются также радикалы HO_2 .

Следует отметить, что при фотохимическом окислении в условиях низких температур и малых времен контакта (в проточных условиях) процесс не осложнен разветвлениями цепей и вторичными реакциями. В пользу этого говорит тот экспериментальный факт, что во всех условиях кинетика накопления всех продуктов подчиняется линейному закону [1, 2]. Это обстоятельство свидетельствует о малой вероятности образования радикалов HO_2 из промежуточных продуктов, в том числе в актах вырожденного разветвления. В этих условиях радикалы HO_2 могут образоваться в линейных реакциях продолжения цепи.

1. $\text{RO} \longrightarrow \text{альд.} + \text{H}$
2. $\text{RO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{альд.} + \text{HO}_2$
3. $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{H} \text{ и т. д.}$

Увеличение давления реакции (3) и температуры реакций (1, 2) должны привести к усилению каналов образования радикалов HO_2 , что и наблюдается в эксперименте.

HO₂ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՀԱՅՏՆԱԲԵՐՈՒՄԸ ԷԹԻԼԵՆԻ ՍԵՆՏԻՎԻ ԳՈԼՈՐՇԻՆԵՐՈՎ ԶԳԱՅՈՒՆԱՅՐԱՄ ՖՈՏՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՕԲՍԵՐՎԱՑՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՒՄ

Ն. Գ. ԵԴԻԳԱՐԻԱՆ, Զ. Մ. ԱԴԻԽԱՆԻԱՆ, Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ Լ. Ա. Շ. ՄԱՆՏԱՏԻԱՆ

Ռադիկալների սահմանային մեթոդով էթիլենի սենտիվի գոլորշիներով զգայունացրած ֆոտոքիմիական օքսիդացման պրոցեսում RO_2 ռադիկալների հետ համատեղ որոշակի պայմաններում հայտնաբերվել են HO_2 ռադիկալներ: Նկատվել է HO_2 ռադիկալների կոնցենտրացիայի աճ ճնշման մեծացմանը զուգընթաց 696 K-ում: 50 առաջ ճնշման պայմաններում շերմաստիճանի աճը 523—696 K տիրույթում նույնպես բերում է HO_2 ռադիկալների առաջացման:

DETECTION OF HO_2 RADICALS IN PHOTSENSITIZED BY MERCURY THE OXIDATION REACTION OF ETHYLENE

N. G. YEDIGARIAN, J. M. ADILKHANIAN, L. A. KHACHATRIAN
and A. A. MANTASHIAN

In photosensitized by mercury the oxidation reaction of ethylene HO_2 radicals have been detected by radicals freezing kinetic method.

It has been shown that the pressure rise of $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 = 1 : 1$ mixture and temperature increase from 523 K up to 696 K result in the formation of HO_2 radicals together with RO_2 ones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Едигарян Н. Г., Хачатрян Л. А., Манташян А. А. — ХВЭ, 1989, т. 23, № 1, с. 60.
2. Едигарян Н. Г., Хачатрян Л. А., Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — ХВЭ, 1989, т. 23, № 1, с. 63.
3. Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 9, с. 643.
4. Арсентьев С. Д., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 5, с. 429.
5. Фок Н. В., Налбандян А. Б. — ДАН СССР, 1952, т. 85, № 5, с. 1093.
6. Налбандян А. Б., Манташян А. А. — Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях. Изд. АН АрмССР, Ереван, 1975.
7. Хачатрян Л. А., Ниязян О. М., Манташян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 4, с. 267.